



TITLE:

Synthesis of functional inorganic nanofibers using cellulose nanofibers as templates(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Gunji, Shunsuke

CITATION:

Gunji, Shunsuke. Synthesis of functional inorganic nanofibers using cellulose nanofibers as templates. 京都大学, 2017, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2017-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k20385>

RIGHT:

許諾条件により本文は2018-03-01に公開; 許諾条件により要旨は2017-06-23に公開; The content of Chapter 1 and 2 was published in Journal of Sol-Gel Science and Technology and is made available as an electronic reprint with the permission of Springer Science+Business Media. The paper can be found at the following URL on the SpringerLink: [http://link.springer.com/article/10.1007/s10971-016-4033-0]. Systematic or multiple reproduction or distribution to multiple locations via electronic or other means is prohibited and is subject to penalties under law.

(続紙 1)

京都大学	博士（工学）	氏名	郡 司 俊 佑
論文題目	Synthesis of functional inorganic nanofibers using cellulose nanofibers as templates (セルロースナノファイバーを鋳型に用いた機能性無機ナノファイバーの合成)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、セルロースナノファイバーの中で最も微細な TEMPO 酸化セルロースナノファイバー（TOCN）を鋳型に用いた無機酸化物ナノファイバーの新規合成法の開発、および、光触媒またはガスセンサ機能を有する新規無機酸化物ナノファイバーの合成を目的として行った研究の結果をまとめたものであり、序章及び三章で構成されている。</p> <p>序章では、ナノファイバーが有する高強度、高比表面積、高電気伝導度といった優れた性質と、ナノファイバーの作製手法について概説し、作製手法の一つである鋳型を用いた手法に焦点を当て、この方法が形状を良好に保持できることから、微細なナノ材料作製に適した手法であることを説明している。鋳型に適した材料として、直径十数 nm 以下の微細な構造を有し、持続型資源から精製されるセルロースナノファイバーに着目し、同材料を鋳型に用いた合成例を示しながら、最も微細であるにも関わらず、表面官能基（カルボキシ基）により無機酸化物との複合化が難しく鋳型として使用された報告例が無い TOCN について、TOCN を鋳型に用いることによる無機ナノファイバー合成法としての新規性を述べるとともに、SiO₂ と他の無機酸化物との複合化により期待される効果を示し、本研究の意義を明らかにしている。</p> <p>第一章では、TOCN 表面官能基の変換処理を介した SiO₂ ナノファイバーの合成について、その詳細を述べている。TOCN をテトラメトキシシランのみで処理した場合には SiO₂ 被覆は困難であるが、アミノ基を有するシランカップリング剤、3-アミノプロピルトリメトキシシランで処理することで、表面官能基がカルボキシ基からシラノール基に変換され、続くテトラメトキシシラン処理による SiO₂ 被覆が可能となることを明らかにしている。SiO₂ の被覆後、500℃ で熱処理を行うことで非晶質体からなる直径約 4 nm の SiO₂ ナノファイバーを得ることに成功し、TOCN の除去後に生じると予想される中空構造は、焼成時の収縮により消滅したと考察している。</p> <p>第二章では、SiO₂ を被覆した TOCN を出発原料として、Ti（IV）イソプロポキシド で処理を行った後、TOCN を燃焼除去することで SiO₂/TiO₂ コアシェル型ナノファイバーの合成に成功しており、詳細な構造評価を行うと共に、光触媒特性を評価している。500-800℃ で熱処理を行った SiO₂/TiO₂ ナノファイバーは 100 m²/g 以上の高比表面積を有する非晶質 SiO₂ およびアナターゼ型 TiO₂ ナノ結晶から成ることを明らかにしており、特に 500℃ で熱処理を行った SiO₂/TiO₂ ナノファイバーは非晶質 SiO₂ がアナターゼ型 TiO₂ ナノ結晶に覆われた直径約 8 nm のコアシェル型構造を有することを確認している。光触媒特性の評価は、同等程度の比表面積を有する多孔質 TiO₂ 粒子を用いて、メタルハライドランプを光源に用いたメチレンブルー（MB）の分解試験により行い、多孔質 TiO₂ 粒子に比べて SiO₂/TiO₂ ナノファイバーは、紫外域の吸光度が小さく、分解反応に大きく寄与する OH ラジカルの生成量が少ないにも関わらず、より高効率で MB が分解されることを明らかにしている。この現象は、SiO₂ がカチオン性の MB に対する吸着サイトとして機能するため、吸着された MB が光触媒サイトである TiO₂ と空間的に近接することで効率的な光触媒分解が行われたと考察している。</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	郡 司 俊 佑
<p>第三章では、SiO_2を被覆した TOCN を出発原料として、安定化剤であるアセチルアセトン(acac)の存在下で Sn (IV) イソプロポキシドで処理を行った後、TOCN を燃焼除去することで $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ コアシェル型ナノファイバーの合成に成功しており、空気中とガス存在下での抵抗比で定義されるセンサ感度を用いてガスセンサ特性を評価している。acac/Sn のモル比を 500 とし、500°C で熱処理した $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ ナノファイバーは acac を用いない場合に比べて、結晶子径が 1/3 以下に抑制され、1000 ppm のエタノールに対して 10 倍以上センサ感度を向上させることに成功しており、センサ感度の結晶子径依存の関係からこの結果を説明している。上記条件で合成した $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ ナノファイバーは、非晶質 SiO_2 がルチル型 SnO_2 ナノ結晶に覆われた直径約 10 nm のコアシェル型構造を有することを確認するとともに、一般に工業利用されている水熱合成で作製した SnO_2 ナノ粒子とのガスセンサ特性の比較もおこなっている。SnO_2 系ガスセンサでは、化学吸着した酸素が脱離し始める 400°C 以上の温度域では感度の著しい低下が起こることが知られており、SnO_2 ナノ粒子もこの挙動に従ったが、$\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ ナノファイバーは、この温度域においても高いセンサ感度を示すことを明らかとしている。このようなセンサ特性の改善理由として、SiO_2 の部分的な露出により、酸素吸着サイト (O^{2-} または O^\cdot) における吸着挙動の温度依存性が変化することで、電気抵抗変化に相違が生じた結果であることを示している。$\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ ナノファイバーは、高温域において、より高いセンサ感度を示すことから、水蒸気吸着によるセンサ特性の劣化防止や検出に高温領域での計測を必要とするメタン等のガス種のセンシングに有効である可能性を示唆している。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、直径 10 nm 以下の微細な無機酸化物ナノファイバーの新規合成法の開発と光触媒機能またはガスセンサ機能を有する新規無機酸化物複合体ナノファイバーの合成を目的とした研究を行った成果についてまとめたものであり、本研究で得られた主な成果は次のとおりである。

(1) SiO_2 ナノファイバーの合成について述べている。合成は、表面にカルボキシ基を有する TEMPO 酸化セルロースナノファイバー (TOCN) を鋳型として用い、3-アミノプロピルトリメトキシシラン処理により表面官能基をシラノール基に変換後、テトラメトキシシラン処理により Si-O-Si ネットワークを形成する事で SiO_2 を被覆しており、大気中で TOCN を燃焼除去することで直径約 4 nm の非晶質 SiO_2 ナノファイバーを得ることに成功した。

(2) $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ナノファイバーの合成と、その光触媒特性について述べている。TOCN にゾルゲル法を用いて SiO_2 と TiO_2 を逐次的に被覆後、TOCN を燃焼除去することで、非晶質 SiO_2 がアナターゼ型 TiO_2 ナノ結晶に覆われた直径約 8 nm のコアシェル型ナノファイバーを得ることに成功した。メチレンブルー (MB) を用いた光触媒分解試験により、 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ナノファイバーは、同等程度の比表面積を有する多孔質 TiO_2 粒子と比較して、吸光度、OH ラジカル発生量が小さいにも関わらず高効率な MB 分解が可能であることを見出している。 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ナノファイバーの表面に部分的に露出した SiO_2 がカチオン性の MB に対する吸着サイトとして働き、光触媒サイトの TiO_2 と MB が空間的に近接することで分解が促進されることを明らかにした。

(3) $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ ナノファイバーの合成と、そのガスセンサ特性を検討した。TOCN にゾルゲル法を用いて SiO_2 と SnO_2 を逐次的に被覆後、TOCN を燃焼除去することで非晶質 SiO_2 がルチル型 SnO_2 ナノ結晶に覆われた直径約 10 nm のコアシェル型ナノファイバーの合成に成功した。また SnO_2 被覆時に、原料である Sn (IV) イソプロポキシドの安定化剤としてアセチルアセトン (acac) を使用することで、未使用時に比べて SnO_2 の結晶子径が 1/3 以下に抑制されることを確認し、結果としてセンサ感度を 10 倍以上向上させることに成功した。また、 $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ ナノファイバーは一般的な水熱法で合成された SnO_2 ナノ粒子では著しく感度が低下する 400°C 以上の高温域においても高いセンサ感度を示し、水蒸気吸着によるセンサ特性の劣化防止や検出に高温が必要なメタン等のガス種のセンシングに有効であることを見出した。

以上、本論文では、TOCN を鋳型に用いた無機酸化物ナノファイバーの新規合成法が提案され、同合成法により得られた新規無機酸化物複合体ナノファイバーが光触媒およびガスセンサとして優れた機能を有することを示しており、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 29 年 2 月 21 日、論文内容とそれに関連した事項について諮問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

要旨公開可能日：平成 29 年 6 月 23 日以降